

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-050119

(43)Date of publication of application : 04.03.1991

(51)Int.Cl.

C01G 9/02

(21)Application number : 01-184597

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 19.07.1989

(72)Inventor : OSAKO KENJI
KASHIWAGI TERUO

(54) PRODUCTION OF FINE ZINC OXIDE PARTICLES

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain high purity fine zinc oxide particles by wet-pulverizing zinc oxalate, removing impurities adsorbed on the resulting particles and calcining the particles at a prescribed temp.

CONSTITUTION: Zinc oxalate is deposited, e.g. by allowing zinc chloride to react with an aq. oxalic acid soln. When the zinc oxalate is calcined, it is previously wet-pulverized and the resulting particles are washed to leach and remove impurities. Solid-liq. separation is then carried out and the particles are dried and calcined at 350-450° C. high purity fine zinc oxide particles having $\geq 25\text{m}^2/\text{g}$ specific surface area are obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A) 平3-50119

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)3月4日

C 01 G 9/02

B

7158-4G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 微粒子酸化亜鉛の製造方法

⑯ 特 願 平1-184597

⑰ 出 願 平1(1989)7月19日

⑱ 発 明 者 大 迫 憲 治 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱金属株式会社化成品開発センター内

⑲ 発 明 者 柏 木 照 夫 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱金属株式会社化成品開発センター内

⑳ 出 願 人 三菱金属株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 松井 政広 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

微粒子酸化亜鉛の製造方法

2. 特許請求の範囲

シュウ酸亜鉛を焼成して酸化亜鉛粉末を製造する方法において、予めシュウ酸亜鉛を湿式粉碎し、350～450℃で焼成することを特徴とする高純度微粒子酸化亜鉛の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は電子材料、触媒、化粧料、医薬品基材等に用いられる高純度の微粒子酸化亜鉛(亜鉛華)の製造方法に関する。

〔従来技術とその問題点〕

微細な酸化亜鉛粉末の製造方法の一つに塩基性炭酸亜鉛もしくはシュウ酸亜鉛の熱分解法がある。しかしこの方法は、中間化合物である炭酸亜鉛とシュウ酸亜鉛は湿式法により合成されるため水溶液中に共在する不純物イオンが中間化合物に吸着、吸蔵され混入する問題がある。また、塩基性炭酸

塩から得られた酸化亜鉛粉末はpHが8以上の塩基性を示し化粧料原料として使用した場合には雑菌の繁殖の点から好ましくない。

〔本発明の知見〕

シュウ酸亜鉛を熱分解して得られた粉末はpHが7以下の酸性を示すことが知られている。そこで本発明者らはシュウ酸塩を湿式合成する際に随伴する不純物を除去した高純度微粒子酸化亜鉛の製造法を検討した。

シュウ酸亜鉛の不純物は出発原料である亜鉛化合物からくる硫酸イオン、塩素イオン等で、これらが物理的に吸着・吸蔵されて含まれるため、水洗のみでは除去することができない。

また、シュウ酸亜鉛の焼成を600℃以上の高い温度で行なうため粒子が粗大となり(10 μ m/g以下)、微粒子状の酸化亜鉛粉末は得られない。本発明者等の研究の結果、水または有機酸を含む水溶液を用いてシュウ酸亜鉛を湿式粉碎することにより吸着・吸蔵されている前記不純物を除去することができ、さらに粒子が微細化されるためにより低い

温度で焼成することができ、微粒子酸化亜鉛が得られることを見出した。

すなわち本発明の目的は、従来の方法では得ることのできない比表面積が $25\text{ m}^2/\text{g}$ 以上でかつ高純度の微粒子酸化亜鉛を製造することを目的とする。
〔発明の構成〕

本発明は、シュウ酸亜鉛を焼成して酸化亜鉛粉末を製造する方法において、予めシュウ酸亜鉛を湿式粉砕し、その後 $350\sim 450^\circ\text{C}$ で焼成することを特徴とする微粒子酸化亜鉛の製造方法を提供する。

本発明の原料とするシュウ酸亜鉛(ZnC_2O_4)は公知の方法によって製造されたものでもよく、特に限定されない。たとえば硫酸亜鉛($\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$)あるいは塩化亜鉛(ZnCl_2)等の水溶液とシュウ酸($\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$)水溶液とを混合、反応させて製造される。反応の結果析出した ZnC_2O_4 はデカンテーションにより未反応物および副生物を十分洗浄して除去された後、湿式粉砕にかけられる。 ZnC_2O_4 の湿式粉砕は公知の粉砕機たとえばボールミル、ハンマーミル、ビーズミル等湿式粉砕のできる装置を使用

することができ特に限定されるものではない。湿式粉砕時の媒体は水が好適で、温度は常温で行なわれる。

湿式粉砕が終わった後、上澄液の電気伝導度が $5\text{ }\mu\text{s}$ 以下になるまでデカンテーションを行なって、粉砕により溶出した不純物を洗浄除去する。次いで固液を分離し、 $100\sim 110^\circ\text{C}$ で乾燥した後焼成して微粒子酸化亜鉛(ZnO)とする。焼成温度は $350\sim 450^\circ\text{C}$ で行なうのが好適である。 350°C 以下では焼成が十分でなく、 450°C 以上になると粒子が粗大化する傾向があり、本発明の目的とする比表面積 $25\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微粒子は得られない。焼成は加熱炉を用いて公知の方法で行なわれ特に限定されない。また静置法でもよく流動層方式でもよい。

このようにして得られた微粒子酸化亜鉛は、X線回折、BET法による表面積測定および不純物分析を行なった結果比表面積 $25\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、不純物(SO_4^{2-} 等) 70 ppm 以下であり、従来法で得られたものと比べ極めて高純度の微粒子酸化亜鉛であることが確認された。

〔発明の効果〕

上記のように本発明によれば ZnC_2O_4 を湿式粉砕することにより、微粒子化すると同時に粒子に吸着・吸蔵された不純物を除去し、さらに低い温度で焼成することにより、比表面積が $25\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の高純度微粒子酸化亜鉛を得ることができる。この酸化亜鉛は電子材料、触媒、化粧品、医薬品基材等の原料として最適である。

〔実施例〕

以下実施例を用いて本発明をより具体的に説明する。

実施例 1

$\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の50wt%水溶液1000gと $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ 100g/lの水溶液2 lとを混合し、 ZnC_2O_4 沈澱を得た。副生した H_2SO_4 をデカンテーションにより十分洗浄した後、ハンマーミルで ZnC_2O_4 を湿式粉砕した。次いで上澄液の電気伝導度が $5\text{ }\mu\text{s}$ 以下になるまでデカンテーションを行なった後固液分離し 100°C で乾燥した。乾燥した ZnC_2O_4 を 400°C で3時間焼成して得られたものについてX線回折、BET法測定

および不純物分析を行なった結果表に示す表面積、純度等の ZnO であることが確認された。

実施例 2、3

焼成温度を 350°C および 450°C として実施例1と同様の操作を行なった結果得られた ZnO についてのデータを表に掲げた。

実施例 4

Zn 源として ZnCl_2 を用いて実施例1と同様の操作を行ない、得られた ZnO についての測定結果を表に示した。

以上実施例1～4は何れも本発明の方法により製造された ZnO であって、比表面積 $25\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微粒子 ZnO であり、不純物含有量も 60 ppm 以下の高純度品である。

比較例 1～2

実施例1において、 ZnC_2O_4 を湿式粉砕しないままデカンテーション後分離し1/2を 400°C 、残る1/2を 600°C で夫々3時間焼成した結果、 400°C で焼成したものは ZnC_2O_4 が完全に分解しなかった。 600°C で焼成したものは ZnO であったが、比表面積

6.8 ml/g、濃度 SO_4^{2-} -532ppmで、粒子、純度共レベルの低いものであった。実施例と併記して表に比較した。

表

	湿式粉碎	焼成温度 (°C)	ZnO		備 考
			比表面積 (ml/g)	不 純 物 (ppm)	
実施例	○	400	40.2	55 (SO_4^{2-})	
	○	350	42.0	60 (SO_4^{2-})	
	○	450	30.6	60 (SO_4^{2-})	
	○	400	33.1	<2 (Cl ⁻)	
比較例	×	400	—	—	完全に分解せず
	×	600	6.8	532 (SO_4^{2-})	